

24048

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



PCT/EP200 4 / 0 0 6 2 9 8

REC'D 28 JUN 2004

WIPO

PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

BEST AVAILABLE COPY

Aktenzeichen: 103 28 716.7

Anmeldetag: 25. Juni 2003

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
67063 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Behandlung von Pigmenten
in partikulärer Form

IPC: C 09 D, C 08 F

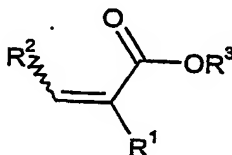
Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 15. April 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Stech

Patentansprüche

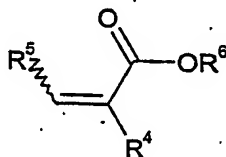
1. Verfahren zur Behandlung von Pigmenten in partikulärer Form, umfassend die folgenden Schritte:
- Vermischen von Pigment in partikulärer Form mit mindestens einem nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoff,
 - Dispergieren der so erhältlichen Mischung von Pigment in partikulärer Form und nicht-ionischem oberflächenaktiven Stoff in wässrigem Medium,
 - Polymerisieren mindestens eines ersten Monomers oder Copolymerisation einer ersten Mischung von Comonomeren in Gegenwart einer Dispersion nach b), wobei wasserunlösliches Polymer oder Copolymer an der Oberfläche der Pigmente in partikulärer Form gebildet wird,
 - Hinzufügen mindestens eines zweiten Monomers oder einer zweiten Mischung von Comonomeren und Polymerisation oder Copolymerisation.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Pigmenten in partikulärer Form um organische Pigmente handelt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem ersten Monomer um eine vinylaromatische Verbindung oder um eine Verbindung der allgemeinen Formel I



handelt, wobei in Formel I die Variablen wie folgt definiert sind:
 R^1 gewählt aus Wasserstoff, unverzweigtem oder verzweigtem $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl,
 R^2 gewählt aus Wasserstoff, unverzweigtem oder verzweigtem $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl,
 R^3 gewählt aus unverzweigtem oder verzweigtem $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ -Alkyl.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der ersten Mischung von Comonomeren um eine Mischung aus mindestens einer vinylaromatischen Verbindung und mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I handelt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in einer Verbindung der allgemeinen Formel I R^1 und R^2 gleich Wasserstoff gewählt werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als zweites Monomer ein Monomer der allgemeinen Formel II zugesetzt wird,



wobei die Variablen in Formel II wie folgt definiert sind:

R⁴ gewählt aus Wasserstoff, unverzweigtem oder verzweigtem C₁-C₁₀-Alkyl,

R⁵ gewählt aus Wasserstoff, unverzweigtem oder verzweigtem C₁-C₁₀-Alkyl,

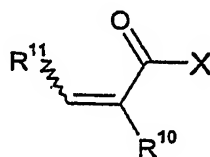
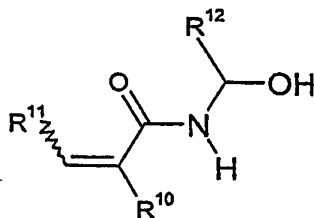
R⁶ gewählt aus unverzweigtem oder verzweigtem C₁-C₁₀-Alkyl.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Mischung von Comonomeren mindestens ein Monomer der allgemeinen Formel II enthält.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass in einer Verbindung der allgemeinen Formel II R⁴ gleich Wasserstoff oder Methyl und R⁵ gleich Wasserstoff gewählt werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass in der zweiten Mischung aus Comonomeren mindestens ein Comonomer, ausgewählt aus vinylaromatischer Verbindung und einer Verbindung der allgemeinen Formel I, enthalten ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt d) bis-zu 5 Gew.-%, bezogen auf die zweite Mischung von Comonomeren, mindestens einer Verbindung der Formel V a oder V b



3

enthalten sind, wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

R¹⁰ bis R¹² gleich oder verschieden und gewählt aus Wasserstoff und unverzweigtem oder verzweigtem C₁-C₁₀-Alkyl,

X gewählt aus Wasserstoff, Glycidyl, protonierbaren Gruppen mit tertiären Aminogruppen und enolisierbaren Gruppen mit 1 bis 20 C-Atomen.

11. Behandelte Pigmente in partikulärer Form, erhältlich nach einem Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 10.

12. Verwendung von behandelten Pigmenten in partikulärer Form nach Anspruch 11 zur Herstellung von Farbmittelzubereitungen.

13. Verwendung von behandelten Pigmenten in partikulärer Form nach Anspruch 11 zur Herstellung von Tinten für das Ink-Jet-Verfahren.

14. Verwendung von wässrigen Dispersionen behandelter Pigmente in partikulärer Form nach Anspruch 11 als oder zur Herstellung von Tinten für das Ink-Jet-Verfahren.

15. Tinten für das Ink-Jet-Verfahren nach einem der Ansprüche 13 oder 14.

16. Verfahren zum Bedrucken von Substraten nach dem Ink-Jet-Verfahren unter Verwendung von Tinten nach Anspruch 15.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um textile Substrate handelt.

18. Bedruckte Substrate, erhältlich nach Anspruch 16 oder 17.

Verfahren zur Behandlung von Pigmenten in partikulärer Form

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Pigmenten in partikulärer Form, umfassend die folgenden Schritte:
- a) Vermischen von Pigment in partikulärer Form mit mindestens einem nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoff,
 - b) Dispergieren der so erhältlichen Mischung von Pigment in partikulärer Form und nicht-ionischem oberflächenaktiven Stoff in wässrigem Medium,
 - 10 c) Polymerisieren mindestens eines ersten Monomers oder Copolymerisation einer ersten Mischung von Comonomeren in Gegenwart einer Dispersion nach b), wobei wasserunlösliches Polymer oder Copolymer an der Oberfläche der Pigmente in partikulärer Form gebildet wird,
 - 15 d) Hinzufügen mindestens eines zweiten Monomers oder einer zweiten Mischung von Comonomeren und Polymerisation oder Copolymerisation.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäß behandelten Pigmente in partikulärer Form zur Herstellung von Farbmittelzubereitungen, insbesondere zur Herstellung von Tinten für das Ink-Jet-Verfahren sowie ein Verfahren zum Bedrucken von flächigen oder dreidimensional gestalteten Substraten, insbesondere textilen Substraten, im Ink-Jet-Verfahren, bei welchem die erfindungsgemäßen Tinten eingesetzt werden. Schließlich betrifft die vorliegende Erfindung Substrate, bedruckt mit den erfindungsgemäßen Tinten.

25 An Farbmittelzubereitungen, die in moderne Verfahren der Kolorierung von Substraten eingesetzt werden sollen, werden anspruchsvolle Anforderungen gestellt. Kolorierte Substrate sollen eine hohe Brillanz der Farben aufweisen, die Kolorierung soll dauerhaft sein, d.h. hohe Echtheiten aufweisen, wie beispielsweise Reibechtheit.

30 In besonderem Maße gelten die hohen Anforderungen für Farbmittelzubereitungen, die als oder zur Herstellung von Tinten dienen, die im Ink-Jet-Verfahren (Tintenstrahl-druckverfahren wie Thermal Ink-Jet, Piezo Ink-Jet, Continuous Ink Jet, Valve Jet, Transferdruckverfahren) eingesetzt werden sollen. Sie müssen zum Drucken geeignete Viskosität und Oberflächenspannung aufweisen, sie müssen lagerstabil sein, d.h., sie sollen nicht koagulieren oder flokulieren, und sie dürfen nicht zur Verstopfung von Druckerdüsen führen, was insbesondere bei dispergierten, also nicht gelöste Farbmittelteilchen enthaltenden Tinten problematisch sein kann. Die Anforderungen an die Lagerstabilität dieser Tinten beinhaltet zusätzlich, dass sich die dispergierten Farbmittelteilchen nicht absetzen. Weiterhin müssen die Tinten im Falle des Continuous Ink Jet stabil gegen den Zusatz von Leitsalzen sein und bei Erhöhung des Ionengehalts keine

35
40

2

Tendenz zum Ausflocken zeigen. Außerdem müssen die erhaltenen Drucke den koloristischen Anforderungen genügen, d.h. hohe Brillanz und Farbtiefe zeigen, und gute Echtheiten, z.B. Reibechtheit, Lichtechtheit, Wasserechtheit und Nassreibechtheit, Waschechtheit und Chemische Reinigungsbeständigkeit aufweisen.

Außerdem ist es erforderlich, dass Tinten auf dem Substrat schnell trocknen, damit zu druckende Bilder oder Schriftzüge nicht verlaufen und sich beispielsweise Tintentröpfchen verschiedener Farbe nicht vermischen. Dabei ist es zur Herstellung von gestochenen scharfen Drucken erforderlich, dass nicht nur die Trocknungszeit der Drucke minimiert wird, sondern dass auch während der Zeit, in der die Tintentröpfchen auf dem zu bedruckenden Substrat stehen, diese Tröpfchen nicht verlaufen. Diese Fähigkeit der Tinte wird auch als Stand bezeichnet.

Reibechtheiten von Farbmittelzubereitungen und insbesondere Tinten für das Ink-Jet-Verfahren werden in vielen Fällen dadurch verbessert, dass man ein sogenanntes Bindemittel einsetzt, welches nach dem Druck appliziert wird oder als Zusatz zur Farbmittelzubereitung bzw. Tinte eingesetzt und mit der eigentlichen Farbmittelzubereitung bzw. Tinte verdruckt wird, s. beispielsweise WO 99/01516, S. 14 ff.

In einigen Fällen lässt sich jedoch die Brillanz bei Kolorierungen noch zu wünschen übrig. Dies gilt beispielsweise bei der Applizierung Bindemittel-haltiger Farbmittelzubereitungen, wenn man Trichromien zu erzeugen wünscht. Man beobachtet häufig eine Migration von Pigmenten nach der Applikation, und gestochene scharfe Bilder sind auf diese Weise entweder nicht ausreichend haltbar oder lassen sich gar nicht erst dauerhaft erzeugen. Außerdem lässt in einigen Fällen die Haptik von bedruckten Substraten noch verbessern, da es gewünscht ist, dass bedruckte Substrate und insbesondere textile Substrate einen angenehm weichen Griff haben und nicht durch das Bedrucken steif werden sollen.

Es gibt Versuche, Pigmente dadurch zu behandeln, dass man sie mit einem Polymer umhüllt. US 3,133,893 offenbart die Umhüllung von Pigmenten, die mit einem oberflächenaktiven Mittel behandelt wurden, mit in einem Polymerisationsschritt hergestelltem Polyacrylnitril, das in Gegenwart des Pigments synthetisiert wird. Die so umhüllten Pigmente lassen sich in Fasern einarbeiten. Zur Anwendung bei der Kolorierung von Substraten sind die haptischen Eigenschaften wie beispielsweise der Griff jedoch für moderne Anforderungen vielfach unbefriedigend.

US 4,608,401 offenbart ein Verfahren zur Verkapselung von Pigmenten für Latexfarben, bei dem Pigmentpartikel mit wasserunlöslichen Monomeren und einem Detergenz unter Bedingungen, bei denen keine Scherkräfte wirken, in Wasser dispergiert werden

und anschließend den Bedingungen einer Emulsionspolymerisation unterworfen werden. Zur Anwendung bei der Kolorierung von Substraten sind die haptischen Eigenschaften wie beispielsweise der Griff jedoch für moderne Anforderungen vielfach unbefriedigend.

5

US 4,680,200 offenbart ein Verfahren zur Verkapselung von nicht vorbehandelten Pigmenten, bei dem Pigmentpartikel mit Styrol und dem Oligomer Polywet KX-3 der Fa. Uniroyal in Wasser dispergiert werden und anschließend den Bedingungen einer Emulsionspolymerisation unterworfen wird.

10

US 3,544,500 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von mit speziellen Polymeren umhüllten Pigmenten, die dadurch hergestellt werden, dass wasserlösliche Polymere physikalisch am Polymer adsorbiert werden und danach eine nicht-solvatierte Ankerkomponente eingeführt wird. Die Verwendung wasserlöslicher Polymere zum Umhüllen von Pigmenten für Tinten für das Ink-Jet-Verfahren ist jedoch nicht von Vorteil, weil die Umhüllung bei längerer Lagerung der Tinte wieder abgelöst wird. Außerdem sind insbesondere bedruckte Textilien nicht hinreichend nass- und schweißecht, und die Waschechtheit ist ebenfalls in vielen Fällen nicht ausreichend.

15

US 4,608,401 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von umhüllten Pigmenten, welches auf solche Pigmente beschränkt ist, die keine ionischen Ladungen aufweisen. Die genannten Pigmente werden durch eine Suspensionspolymerisation eines Wasserunlöslichen Monomers umhüllt. Zur Anwendung bei der Kolorierung von Substraten sind die haptischen Eigenschaften wie beispielsweise der Griff jedoch für moderne Anforderungen vielfach unbefriedigend.

20

25

Aus EP-A 1 245 653 ist ein Verfahren zur Herstellung von Tinten für das Ink-Jet-Verfahren bekannt, gemäß dem Pigmentpartikel mit wasserlöslichen Monomeren wie beispielsweise Acrylsäure und gegebenenfalls weiteren Comonomeren vermischt und anschließend einer Emulsionspolymerisation unterworfen werden. Die Wasserechtheit und insbesondere die Waschechtheit von mit den offenbarten Tinten bedruckten Substraten ist in vielen Fällen nicht ausreichend.

30

Es bestand also die Aufgabe, ein Verfahren zur Behandlung von Pigmenten in partikulärer Form bereit zu stellen, welches die aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile vermeidet. Weiterhin bestand die Aufgabe, behandelte Pigmente in partikulärer Form bereit zu stellen. Schließlich bestand die Aufgabe, Anwendungen für behandelte Pigmente in partikulärer Form bereit zu stellen.

35

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

40

Das erfindungsgemäße Verfahren geht aus von Pigmenten in partikulärer Form. Unter Pigmenten sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung praktisch nicht lösliche, dispergierte feinteilige, organische oder anorganische Farbmittel gemäß der Definition in DIN 55944 zu verstehen. Bevorzugt geht das erfindungsgemäße Verfahren von organischen Pigmenten aus.

Beispielhaft ausgewählte organische Pigmente sind

- | | | |
|----|----------------------------|--|
| 10 | — Monoazopigmente: | C.I. Pigment Brown 25; C.I. Pigment Orange 5, 13, 36 und 67; C.I. Pigment Red 1, 2, 3, 5, 8, 9, 12, 17, 22, 23, 31, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 52:1, 52:2, 53, 53:1, 53:3, 57:1, 63, 112, 146, 170, 184, 210, 245 und 251; C.I. Pigment Yellow 1, 3, 73, 74, 65, 97, 151 und 183; |
| 15 | — Disazopigmente: | C.I. Pigment Orange 16, 34 und 44; C.I. Pigment Red 144, 166, 214 und 242; C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 81, 83, 106, 113, 126, 127, 155, 174, 176 und 188; |
| 20 | — Anthanthronpigmente: | C.I. Pigment Red 168 (C.I. Vat Orange 3); |
| | — Anthrachinonpigmente: | C.I. Pigment Yellow 147 und 177; C.I. Pigment Violet 31; |
| 25 | — Anthrachinonpigmente: | C.I. Pigment Yellow 147 und 177; C.I. Pigment Violet 31; |
| | — Anthrapyrimidinpigmente: | C.I. Pigment Yellow 108 (C.I. Vat Yellow 20); |
| 30 | — Chinacridonpigmente: | C.I. Pigment Red 122, 202 und 206; C.I. Pigment Violet 19; |
| | — Chinophthalonpigmente: | C.I. Pigment Yellow 138; |
| | — Dioxazinpigmente: | C.I. Pigment Violet 23 und 37; |
| 35 | — Flavanthronpigmente: | C.I. Pigment Yellow 24 (C.I. Vat Yellow 1); |
| | — Indanthronpigmente: | C.I. Pigment Blue 60 (C.I. Vat Blue 4) und 64 (C.I. Vat Blue 6); |
| 40 | — Isoindolinpigmente: | C.I. Pigment Orange 69; C.I. Pigment Red 260; C.I. Pigment Yellow 139 und 185; |

5

- Isoindolinonpigmente: C.I. Pigment Orange 61; C.I. Pigment Red 257 und 260; C.I. Pigment Yellow 109, 110, 173 und 185;
- 5 - Isoviolanthronpigmente: C.I. Pigment Violet 31 (C.I. Vat Violet 1);
- Metallkomplexpigmente: C.I. Pigment Yellow 117, 150 und 153; C.I. Pigment Green 8;
- 10 - Perinonpigmente: C.I. Pigment Orange 43 (C.I. Vat Orange 7); C.I. Pigment Red 194 (C.I. Vat Red 15);
- Perylenpigmente: C.I. Pigment Black 31 und 32; C.I. Pigment Red 123, 149, 178, 179 (C.I. Vat Red 23), 190 (C.I. Vat Red 29) und 224; C.I. Pigment Violet 29;
- 15 - Phthalocyaninpigmente: C.I. Pigment Blue 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6 und 16; C.I. Pigment Green 7 und 36;
- 20 - Pyranthronpigmente: C.I. Pigment Orange 51; C.I. Pigment Red 216 (C.I. Vat Orange 4);
- Thioindigopigmente: C.I. Pigment Red 88 und 181 (C.I. Vat Red 1); C.I. Pigment Violet 38 (C.I. Vat Violet 3);
- 25 - Triarylcarboniumpigmente: C.I. Pigment Blue 1, 61 und 62; C.I. Pigment Green 1; C.I. Pigment Red 81, 81:1 und 169; C.I. Pigment Violet 1, 2, 3 und 27; C.I. Pigment Black 1 (Anilinschwarz);
- 30 - C.I. Pigment Yellow 101 (Aldazingelb);
- C.I. Pigment Brown 22.

35 Beispiele für besonders bevorzugte Pigmente sind im einzelnen: C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Blue 15:3 und 15:4, C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Orange 5, 38 und 43 und C.I. Pigment Green 7.

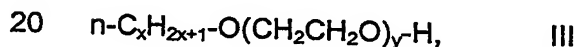
40 Man kann erfindungsgemäß auch von Mischungen von zwei oder mehr verschiedenen Pigmenten ausgehen, wobei vorzugsweise mindestens ein Pigment organisch ist.

Man geht aus von Pigmenten, die in partikulärer Form vorliegen, d.h. in Form von Partikeln. Üblicherweise geht man sogenannten Rohpigmenten aus, das sind unbehandelte Pigmente, wie sie nach der Pigmentsynthese anfallen. Die Partikel können reguläre oder irreguläre Form aufweisen, beispielsweise können die Partikel in sphärischer oder annähernd sphärischer Form oder in Nadelform vorliegen.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen die Partikel in sphärischer oder annähernd sphärischer Form vor, d.h. das Verhältnis längster Durchmesser zu kleinster Durchmesser liegt im Bereich von 1,0 bis 2,0, bevorzugt bis 1,5.

Das oder die Pigmente in partikulärer Form werden in Schritt a) mit mindestens einem nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoff vermischt.

Beispiele für geeignete nicht-ionische oberflächenaktive Stoffe sind z.B. ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (Ethoxylierungsgrad: 3 bis 50, Alkylrest: C_3 - C_{12}) sowie ethoxylierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 80; Alkylrest: C_8 - C_{36}). Beispiele hierfür sind die Lutensol®-Marken der BASF AG oder die Triton®-Marken der Union Carbide. Besonders bevorzugt sind ethoxylierte lineare Fettalkohole der allgemeinen Formel III



wobei x ganze Zahlen im Bereich von 10 bis 24, bevorzugt im Bereich von 12 bis 20 sind. Die Variable y steht vorzugsweise für ganze Zahlen im Bereich von 5 bis 50, besonders bevorzugt 8 bis 40.

Ethoxylierte lineare-Fettalkohole der allgemeinen Formel III liegen üblicherweise als Gemisch verschiedener ethoxylierter Fettalkohole mit unterschiedlichem Ethoxylierungsgrad vor. Die Variable y steht im Rahmen der vorliegenden Erfindung für den Mittelwert (Zahlenmittel).

Das Vermischen von Pigment in partikulärer Form und mindestens einem nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoff erfolgt in zum Vermischen geeigneten Geräten, vorzugsweise in Mühlen wie beispielsweise Kugelmühlen oder Rührwerkskugelmühlen. Besonders geeignet ist die Kugelmühle Drais Superflow DCP SF 12.

Als geeignete Zeitdauer für das Vermischen haben sich beispielsweise $\frac{1}{2}$ Stunde bis 48 Stunden erwiesen, obwohl auch eine längere Zeitdauer denkbar ist. Bevorzugt ist eine Zeitdauer für das Vermischen von 5 bis 24 Stunden.

Druck- und Temperaturbedingungen beim Vermischen sind im Allgemeinen unkritisch,

so hat sich beispielsweise Normaldruck als geeignet erwiesen. Als Temperaturen haben sich beispielsweise Temperaturen im Bereich von 10°C bis 100°C als geeignet erwiesen.

- 5 Das Mengenverhältnis von Pigment zu nicht-ionischem oberflächenaktiven Stoff kann in weiten Bereichen gewählt werden und beispielsweise im Bereich von 10:1 bis 2:1 liegen.

- 10 Während der Durchführung von Schritt a) kann man Wasser zusetzen. Auch kann man übliche nicht-ionische Mahlhilfsmittel zusetzen.

Der mittlere Durchmesser der Pigmente liegt nach Schritt a) üblicherweise im Bereich von 20 nm bis 1,5 µm, bevorzugt im Bereich von 50 bis 200 nm, besonders bevorzugt 100 nm.

- 15 In Schritt b) dispergiert man die nach Schritt a) erhältliche Mischung von Pigment in partikulärer Form und nicht-ionischem oberflächenaktivem Stoff in wässrigem Medium. Zur Dispergierung kann man beliebige Vorrichtungen verwenden, beispielsweise gerührte Kessel oder gerührte Kolben.

- 20 Unter wässrigen Medien werden im Sinne der vorliegenden Erfindung solche flüssigen Medien verstanden, die Wasser als wichtige Komponente enthalten, beispielsweise mindestens 40 Gew.-%, bevorzugt mindestens 55 Gew.-%.

- 25 In Schritt b) liegt das Gewichtsverhältnis Mischung aus Pigmentpartikeln und nicht-ionischem oberflächenaktiven Stoff zu wässrigem Medium im Allgemeinen im Bereich von 1:1,5 bis 1:15, bevorzugt 1:2,5 bis 1:9.

- 30 Druck und Temperaturbedingungen für Schritt b) sind im Allgemeinen unkritisch, so sind beispielsweise Temperaturen im Bereich von 5 bis 100°C geeignet, bevorzugt 20 bis 85°C und Drücke im Bereich von Normaldruck bis 10 bar.

Durch das Dispergieren nach Schritt b) erhält man eine Dispersion.

- 35 In Schritt c) polymerisiert man mindestens ein erstes Monomer oder copolymerisiert eine erste Mischung von Comonomer in Gegenwart einer Dispersion, erhältlich nach b), wobei wasserunlösliches Polymer bzw. Copolymer an der Oberfläche der Pigmentpartikel gebildet wird.

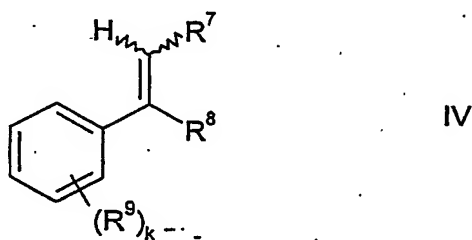
Zur Durchführung von Schritt c) gibt man mindestens ein Monomer oder mindestens eine Mischung von Comonomeren zu einer nach b) erhältlichen Dispersion. Die Zugabe kann beispielsweise in einer Portion, in mehreren Portionen oder auch kontinuierlich erfolgen. Wenn man mindestens verschiedene Monomere miteinander copolymerisieren möchte, kann man zunächst ein Comonomer zugeben und danach das zweite und gegebenenfalls weitere Comonomere. In einer anderen Ausführungsform gibt man alle Comonomere in einer Portion zu.

Monomer bzw. Comonomere kann man in Substanz oder in wässriger Dispersion zugeben.

Als Monomere bzw. Comonomere in Schritt c) wählt man solche Monomere bzw. Comonomere, die in Wasser schlecht löslich sind. Unter schlecht in Wasser löslichen Monomeren bzw. Comonomeren werden dabei solche Monomeren bzw. Comonomeren verstanden, deren Löslichkeit in Wasser bei 50°C 1×10^{-1} mol/l oder weniger beträgt.

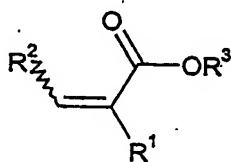
Bevorzugte Beispiele für Monomere bzw. Comonomere in Schritt c) sind vinylaromatische Verbindungen und schlecht in Wasser lösliche α,β -ungesättigte Carbonsäurederivate.

Vorzugsweise wird als vinylaromatische Verbindung mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel IV gewählt,



in der R^7 und R^8 unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl stehen, R^9 Methyl oder Ethyl bedeutet und k eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeutet; ganz besonders bevorzugt sind R^7 und R^8 jeweils Wasserstoff, und ganz besonders bevorzugt gilt $k = 0$.

Vorzugsweise wird als schlecht in Wasser lösliches α,β -ungesättigtes Carbonsäurederivat eine Verbindung der allgemeinen Formel I gewählt,



in der die Variablen wie folgt definiert sind:

R¹ gewählt aus

- unverzweigtem oder verzweigtem C₁-C₁₀-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl; oder Wasserstoff,
- ganz besonders bevorzugt sind Wasserstoff und Methyl;

R² gewählt aus

- unverzweigtem oder verzweigtem C₁-C₁₀-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl; oder ganz besonders bevorzugt Wasserstoff.

R³ gewählt aus unverzweigtem oder verzweigtem C₄-C₁₀-Alkyl, wie n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; ganz besonders n-Butyl und 2-Ethylhexyl.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt das Verhältnis von Pigment zu Menge an Monomer bzw. Comonomeren in Schritt c) im Bereich von 3:1 bis 1:2, bevorzugt im Bereich 2:1 bis 1:1,5.

Man kann im Schritt c) Gemische der vorgenannten Monomere einsetzen. Beispielsweise sind Mischungen aus Styrol und Acrylsäure-n-butylester sehr gut geeignet, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

Vorzugsweise polymerisiert man unter den Bedingungen einer Emulsionspolymerisation. Dabei kommen ganz besonders bevorzugt sogenannte „starved conditions“ in Frage, d.h. man setzt nur wenig oder vorzugsweise kein Netzmittel zu. So erhält man keine messbaren Anteile an stabilisierten Tröpfchen von erstem Monomer bzw. erstem

Gemisch an Comonomeren, und der Anteil an Netzmittel dient zum Netzen der Pigmentoberfläche und zum Transport von erstem Monomer bzw. erstem Gemisch an Comonomeren durch die kontinuierliche wässrige Phase. Als Netzmittel sind beispielsweise organische Schwefelverbindungen geeignet, beispielsweise Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylethersulfate, Alkylarylethersulfate, Sulfosuccinate wie Sulfobernsteinsäurehalbester und Sulfobernsteinsäurediester; weiterhin sind organische Phosphorverbindungen wie beispielsweise Alkyletherphosphate geeignet.

Üblicherweise polymerisiert man unter Verwendung mindestens eines Initiators. Mindestens ein Initiator kann ein Peroxid sein. Beispiele für geeignete Peroxide sind Alkalimetallperoxodisulfate, z.B. Natriumperoxodisulfat, Ammoniumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid, organische Peroxide wie Diacetylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, Diamylperoxid, Dioctanoylperoxid, Didecanoylperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis-(o-toloyl)peroxid, Succinylperoxid, tert.-Butylperacetat, tert.-Butylpermaleinat, tert.-Butylperisobutytrat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylperoxi-2-ethylhexanoat und Diisopropylperoxidicarbamat. Geeignet sind auch Azoverbindungen wie beispielsweise Azobisisobutyronitril, Azobis(2-amidopropan)dihydrochlorid und 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril).

Redoxinitiatoren sind ebenfalls geeignet, beispielsweise aus Peroxiden und oxidierbarer Schwefelverbindung. Ganz besonders bevorzugt sind Systeme aus Acetonbisulfit und organischem Peroxid wie tert.-C₄H₉-OOH, Na₂S₂O₅ (Natriumdisulfit) und organischem Peroxid wie tert.-C₄H₉-OOH oder von einer Kombination Alkalisalz von HO-CH₂SO₂H und organischem Peroxid wie tert.-C₄H₉-OOH. Auch sind Systeme wie beispielsweise Ascorbinsäure/H₂O₂ besonders bevorzugt.

Als Polymerisationstemperatur kann man Temperaturen im Bereich von 20 bis 100°C, bevorzugt 50 bis 85°C wählen. Die gewählte Temperatur ist abhängig von der Zerfallscharakteristik des verwendeten Initiators.

Die Druckbedingungen sind im Allgemeinen unkritisch, geeignet sind beispielsweise Drücke im Bereich von Normaldruck bis 10 bar.

Als Zeitdauer für Schritt c) haben sich beispielsweise 1 bis 30 Minuten als geeignet erwiesen, bevorzugt 2 bis 10 Minuten und besonders bevorzugt 3 bis 5 Minuten.

Natürlich kann man der Reaktionsmischung weitere Zusatzstoffe beifügen, die in der Emulsionspolymerisation üblich sind, beispielsweise Glykole, Polyethylenglykole, Schutzkolloide, Puffer/pH-Wert-Regulatoren, Molekulargewichtsregler und Ketten-

übertragungsinhibitoren.

5 Man erhält nach Schritt c) mit Polymer bzw. Copolymer umhülltes Pigment in partikulärer Form, das in Form isolierter Partikel anfällt. Man beobachtet keine messbaren oder nur äußerst geringe Anteile an Agglomeraten, beispielsweise weniger als 2 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,2 Gew.-%.

10 Das in Schritt c) an der Oberfläche des Pigments in partikulärer Form gebildete Polymer bzw. Copolymer ist wasserunlöslich.

15 Man kann in einem weiteren Schritt die nach c) erhältlichen dispergierten mit Polymer bzw. Copolymer umhüllten Pigmentpartikel durch Reinigungsoperationen, beispielsweise Filtrieren, Dekantieren, Waschen isolieren und zur Ausübung von Schritt d) des erfindungsgemäßen Verfahrens redispergieren. Vorzugsweise verarbeitet man jedoch die nach c) erhältlichen dispergierten mit Polymer bzw. Copolymer umhüllten Pigmentpartikel *in situ* weiter.

20 In Schritt d) des erfindungsgemäßen Verfahrens fügt man mindestens ein zweites Monomer oder eine zweite Mischung von Comonomeren zu der Dispersion aus Schritt c) oder den aufgearbeiteten und redispergierten umhüllten Pigmenten und polymerisiert bzw. copolymerisiert.

25 Dabei spricht man im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung auch dann von einer zweiten Mischung von Comonomeren in Schritt d), wenn man in Schritt c) ein Monomer eingesetzt hat und in Schritt d) ein Gemisch aus zwei Comonomeren zusetzt. Gleichfalls spricht man im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung auch dann von einem zweiten Monomer in Schritt d), wenn man in Schritt c) eine Mischung von Comonomeren eingesetzt hat und in Schritt d) ein Monomer zusetzt.

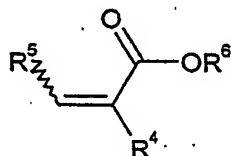
30 Wünscht man ein zweites Gemisch von Comonomeren zuzufügen, so fügt man mindestens ein Comonomer zu, das von dem Monomer oder den Comonomeren aus Schritt c) verschieden ist.

35 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet man im Schritt c) eine vinylaromatische Verbindung als Monomer und im Schritt d) mindestens ein Monomer oder Comonomer, welches Polymer bzw. Copolymer aus Schritt c) anquellen kann. Unter Anquellen wird verstanden, dass unter Normalbedingungen mindestens 5 Gew.-% Monomer bzw. Comonomer in das Polymer bzw. Copolymer aus Schritt c) physikalisch eingelagert werden können.

40

12

Ganz besonders bevorzugt fügt man mindestens ein Monomer bzw. Comonomer der allgemeinen Formel II zu,



5

wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

R⁴ gewählt aus

- unverzweigtem oder verzweigtem C₁-C₁₀-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- oder Wasserstoff;

10

15

ganz besonders bevorzugt sind Wasserstoff und Methyl;

R⁵ gewählt aus

- unverzweigtem oder verzweigtem C₁-C₁₀-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- oder ganz besonders bevorzugt Wasserstoff.

20

25

R⁶ wird gewählt aus unverzweigtem oder verzweigtem C₁-C₁₀-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl.

30

Wünscht man in Schritt d) eine Mischung von Comonomeren zuzufügen, so ist es ausreichend, wenn mindestens ein Comonomer von dem Monomer bzw. Comonomer aus Schritt c) verschieden ist. So ist es beispielsweise möglich, in Schritt c) Styrol einzusetzen und in Schritt d) eine Mischung aus Methylacrylat und Styrol.

35

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt das Gewichtsverhältnis von zweitem Monomer bzw. zweiten Mischung an Comonomeren aus Schritt d) zu Pigment aus Schritt a) im Bereich von 0,7 : 1 bis 10:1, bevorzugt 1,5 : 1 bis 5 : 1, besonders bevorzugt 2 : 1 bis 4 : 1.

Insgesamt wählt man die Menge an Monomeren bzw. Comonomeren aus Schritt c) und d) des erfindungsgemäßen Verfahrens so, dass das Verhältnis Polymer bzw. Copolymer zu Pigment im Bereich von 1:1 bis 5:1, bevorzugt im Bereich von 2:1 bis 4:1 liegt.

In Schritt d) polymerisiert bzw. copolymerisiert man vorzugsweise unter den Bedingungen einer Emulsionspolymerisation. Man verwendet üblicherweise mindestens einen Initiator, wobei der oder die Initiatoren gewählt werden können aus den vorstehend genannten.

Man kann mindestens einen Emulgator einsetzen, der anionisch, kationisch oder nicht-ionisch sein kann.

Gebräuchliche nichtionische Emulgatoren sind z.B. ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (Ethoxylierungsgrad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄-C₁₂) sowie ethoxylierte Fettalkohole (Ethoxylierungsgrad: 3 bis 80; Alkylrest: C₈-C₃₆). Beispiele sind die Lutensol[®]-Marken der BASF Aktiengesellschaft und die Triton[®]-Marken der Union Carbide.

Übliche anionische Emulgatoren sind z.B. Alkalimetall- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C₈ bis C₁₂), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (Ethoxylierungsgrad: 4 bis 30, Alkylrest: C₁₂-C₁₈) und ethoxylierter Alkylphenole (Ethoxylierungsgrad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄-C₁₂), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C₁₂-C₁₈) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C₉-C₁₈) und von Sulfosuccinaten wie beispielsweise Sulfobersteinsäuremono- und diestern.

Geeignete kationische Emulgatoren sind in der Regel einen C₆-C₁₈-Alkyl-, -Aralkyl- oder heterocyclischen Rest aufweisende primäre, sekundäre, tertiäre oder quartäre Ammoniumsalze, Alkanolammoniumsalze, Pyridiniumsalze, Imidazoliniumsalze, Oxazoliniumsalze, Morphiniumsalze, Thiazoliniumsalze sowie Salze von Aminoxyden, Chinoliniumsalze, Isochinoliniumsalze, Tropyliumsalze, Sulfoniumsalze und Phosphoniumsalze. Beispielhaft genannt seien Dodecylammoniumacetat oder das entsprechende Hydrochlorid, die Chloride oder Acetate der verschiedenen 2-(N,N,N-Tri-methylammonium)ethylparaffinsäureester, N-Cetylpyridiniumchlorid, N-Laurylpyridiniumsulfat sowie N-Cetyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid, N-Dodecyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid, N,N-Distearyl-N,N-dimethylammoniumchlorid sowie das

Gemini-Tensid *N,N*-(Lauryldimethyl)ethylendiamindibromid. Zahlreiche weitere Beispiele finden sich in H. Stache, *Tensid-Taschenbuch*, Carl-Hanser-Verlag, München, Wien, 1981 und in McCutcheon's, *Emulsifiers & Detergents*, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Menge des Emulgators so gewählt, dass das Massenverhältnis zwischen zweitem Monomer bzw. zweiter Mischung von Comonomeren einerseits und Emulgator andererseits größer als 1 ist, bevorzugt größer als 10 und besonders bevorzugt größer als 20.

Die Reihenfolge der Zugabe der Reaktionspartner aus Schritt d) ist an sich unkritisch.

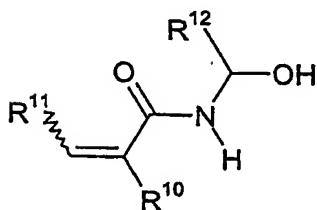
In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung gibt man den Initiator zu, wenn man durch beispielsweise Rühren eine milchig aussehende Emulsion erzeugt hat.

Als Polymerisationstemperatur kann man Temperaturen im Bereich von 20 bis 100°C, bevorzugt 50 bis 85°C wählen. Die gewählte Temperatur ist abhängig von der Zerfallscharakteristik des verwendeten Initiators.

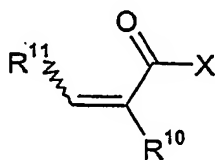
Die Druckbedingungen sind im Allgemeinen unkritisch, geeignet sind beispielsweise Drücke im Bereich von Normaldruck bis 10 bar.

Als Zeitdauer für die Polymerisation bzw. Copolymerisation in Schritt d) kann man eine Zeitdauer im Bereich von 30 Minuten bis 12 Stunden wählen, bevorzugt sind 2 bis 3 Stunden.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man in Schritt d) als Comonomer bis zu 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Monomere bzw. Comonomere aus Schritt d), mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel V a bis V b



V a



V b

zusetzen, in denen die Variablen wie folgt definiert sind:

R¹⁰ gewählt aus

- unverzweigtem oder verzweigtem C₁-C₁₀-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl; oder Wasserstoff;

ganz besonders bevorzugt sind Wasserstoff und Methyl;

R¹¹ gewählt aus

- unverzweigtem oder verzweigtem C₁-C₁₀-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl; oder ganz besonders bevorzugt Wasserstoff.

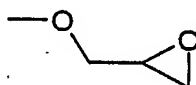
R¹² wird gewählt aus unverzweigtem oder verzweigtem C₁-C₁₀-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl,

- oder ganz besonders bevorzugt Wasserstoff.

X gewählt aus

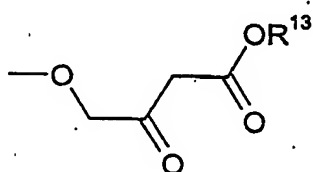
- Wasserstoff,

- Glycidyl



- Gruppen mit tertiären Aminogruppen, beispielsweise NH(CH₂)_b-N(CH₃)₂, wobei b eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 6 ist,

- enolisierbaren Gruppen mit 1 bis 20 C-Atomen, beispielsweise Acetoacetyl



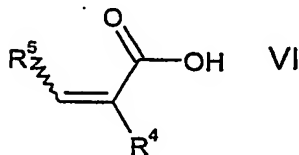
5 wobei

R^{13} wird gewählt aus unverzweigtem oder verzweigtem C_1 - C_{10} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl.

15 Ganz besonders bevorzugt ist in Formel V a bzw. V b R^{10} gewählt aus Wasserstoff und Methyl und R^{11} und R^{12} sind jeweils Wasserstoff.

20 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können in Schritt d) als Comonomere verwendet werden: jeweils 1 bis 5 Gew.-% (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamid, Ureido(meth)acrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, Acrylamidpropansulfonsäure, verzweigt oder unverzweigt, Natriumsalz der Vinylsulfonsäure.

25 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man die zweite Mischung an Comonomeren so, dass sie im Bereich von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Pigment in partikulärer Form, einer oder mehrerer ungesättigten Carbonsäuren der Formel VI



30 enthält, wobei in Formel VI die Variablen wie oben stehend definiert sind.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Pigmente in partikulärer Form, behandelt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren. Sie fallen üblicherweise in Form wässriger Dispersionen an, die ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind, und können durch dem Fachmann bekannte Maßnahmen leicht abgetrennt werden.

Erfindungsgemäße wässrige Dispersionen von erfindungsgemäß behandelten Pigmenten in partikulärer Form können einen Feststoffgehalt von 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 40 Gew.-% haben.

Erfindungsgemäß behandelte Pigmente sind umhüllt mit mindestens einer Schicht an Polymeren bzw. Copolymeren, die sich von Monomeren bzw. Comonomeren aus Schritt c) und Monomeren bzw. Comonomeren aus Schritt d) ableiten. Die Mehrheit der erfindungsgemäß behandelten Pigmente sind umhüllt mit zwei Schichten aus Polymeren bzw. Copolymeren, wobei die Schichten interpenetrierend sein können und nicht streng voneinander geschieden sein müssen. Die so charakterisierten Partikel werden im Folgenden auch als Pigment-haltige Polymerpartikel bezeichnet.

Die erfindungsgemäßen behandelten Pigmente in partikulärer Form können im Gemisch mit Polymer oder Copolymer vorliegen, welches sich von Monomeren bzw. Mischungen von Comonomeren aus Schritt d) ableitet.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen erfindungsgemäß behandelte Pigmente im Gemisch mit Polymer oder Copolymer vorliegen, welches sich von Monomeren bzw. Mischungen von Comonomeren aus Schritt d) ableitet. Das von Monomeren bzw. Mischungen von Comonomeren aus Schritt d) abgeleitete Polymer bzw. Copolymer fällt vorzugsweise in Form sphärischer Partikel an. Die so charakterisierten Partikel werden im Folgenden auch Pigment-freie Polymerpartikel genannt.

In einer bevorzugten Ausführungsform liegt das Gewichtsverhältnis Pigment-haltige Polymerpartikel zu Pigment-freie Polymerpartikel im Bereich von 10 : 0,1 bis 10 : 3, bevorzugt von 10 : 0,5 bis 10 : 2.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die mittleren Radien r (Pigment-freier Polymerpartikel) kleiner als die mittleren Radien r (Pigment-haltiger Polymer-Partikel), jeweils bezogen auf das Zahlenmittel. Das Radienverhältnis

r(Pigment-haltige Polymerpartikel)

r(Pigment-freie Polymerpartikel)

kann beispielsweise im Bereich von 1,2 bis 10 liegen, bevorzugt im Bereich von 2 bis 5.

5

10

15

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung erfindungsgemäß behandelter Pigmente in partikulärer Form als oder zur Herstellung von Farbmittelzubereitungen. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Farbmittelzubereitungen unter Verwendung erfindungsgemäß behandelter Pigmente in partikulärer Form. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Farbmittelzubereitungen, hergestellt unter Verwendung erfindungsgemäß behandelter Pigmente in partikulärer Form. Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen lassen sich die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen als solche verwenden und auch die aus den erfindungsgemäßen Dispersionen abgetrennten erfindungsgemäß behandelten Pigmente.

20

25

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung erfindungsgemäß behandelter Pigmente in partikulärer Form als oder zur Herstellung von Tinten für das Ink-Jet-Verfahren. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Tinten für das Ink-Jet-Verfahren unter Verwendung der erfindungsgemäß behandelten Pigmente in partikulärer Form. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Tinten für das Ink-Jet-Verfahren, hergestellt unter Verwendung erfindungsgemäß behandelter Pigmente in partikulärer Form. Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Tinten für das Ink-Jet-Verfahren lassen sich die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen als solche verwenden und auch die aus den erfindungsgemäßen Dispersionen abgetrennten erfindungsgemäß behandelten Pigmente.

30

Besonders leicht lassen sich erfindungsgemäße Farbmittelzubereitungen und insbesondere erfindungsgemäße Tinten für das Ink-Jet-Verfahren dadurch herstellen, dass man erfindungsgemäß hergestellte Dispersionen mit beispielsweise Wasser verdünnt und gegebenenfalls mit Zuschlagstoffen vermischt.

35

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält eine erfindungsgemäße Tinte für das Ink-Jet-Verfahren im Bereich von 1 bis 50 g/100 ml, bevorzugt 1,5 bis 15 g/100 ml erfindungsgemäß behandeltes Pigment in partikulärer Form.

Als Zuschlagstoffe können erfindungsgemäße Farbmittelzubereitungen und insbesondere erfindungsgemäße Tinten für das Ink-Jet-Verfahren organische Lösungsmittel enthalten. Niedermolekulares Polytetrahydrofuran ist ein bevorzugter Zuschlagstoff, es kann allein oder vorzugsweise im Gemisch mit einem oder mehreren schwer verdampf-
5 dampfbaren, in Wasser löslichen oder mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden.

Das bevorzugt verwendete niedermolekulare Polytetrahydrofuran hat üblicherweise ein mittleres Molekulargewicht M_w von 150 bis 500 g/mol, bevorzugt von 200 bis 300 g/mol
10 und besonders bevorzugt von etwa 250 g/mol (entsprechend einer Molekulargewichtsverteilung).

Polytetrahydrofuran kann auf bekannte Weise über kationische Polymerisation von Tetrahydrofuran hergestellt werden. Dabei entstehen lineare Polytetramethylenglykole.
15

Wenn Polytetrahydrofuran im Gemisch mit weiteren organischen Lösungsmitteln als Zuschlagstoff verwendet wird, werden hierfür im Allgemeinen schwer verdampfbare (d.h. in der Regel bei Normaldruck einen Siedepunkt $> 100^\circ\text{C}$ aufweisende) und damit eine wasserrückhaltende Wirkung besitzende organische Lösungsmittel eingesetzt, die
20 in Wasser löslich oder mit Wasser mischbar sind.

Als Lösungsmittel eignen sich mehrwertige Alkohole, bevorzugt unverzweigte und verzweigte mehrwertige Alkohole mit 2 bis 8, insbesondere 3 bis 6, Kohlenstoffatomen, wie Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, Glycerin, Erythrit, Pentaerythrit, Pentite
25 wie Arabit, Adonit und Xylit und Hexite wie Sorbit, Mannit und Dulcit.

Weitere geeignete Lösungsmittel sind Polyethylen- und Polypropylenglykole, worunter auch die niederen Polymere (Di-, Tri- und Tetramere) verstanden werden sollen, und deren Mono- (vor allem C_1 - C_6 -, insbesondere C_1 - C_4 -)alkylether. Bevorzugt sind Poly-
30 ethylen- und Polypropylenglykole mit mittleren Molekulargewichten von 100 bis 1500 g/mol, insbesondere von 200 bis 800 g/mol, vor allem von 300 bis 500 g/mol. Als Beispiele seien Di-, Tri- und Tetraethylenglykol, Diethylenglykolmonomethyl-, -ethyl-, -propyl- und -butylether, Triethylenglykolmonomethyl-, -ethyl-, -propyl- und -butylether, Di-, Tri- und Tetra-1,2- und -1,3-propylenglykol und Di-, Tri- und Tetra-1,2- und
35 -1,3-propylenglykolmonomethyl-, -ethyl-, -propyl- und -butylether genannt.

Weiterhin als Lösungsmittel geeignet sind Pyrrolidon und N-Alkylpyrrolidone, deren Alkylkette vorzugsweise 1 bis 4, vor allem 1 bis 2, Kohlenstoffatome enthält. Beispiele für geeignete Alkylpyrrolidone sind N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon und N-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidon.
40

Beispiele für besonders bevorzugte Lösungsmittel sind 1,2- und 1,3-Propylenglykol, Glycerin, Sorbit, Diethylenglykol, Polyethylenglykol (M_w 300 bis 500 g/mol), Diethylenglykolmonobutylether, Triethylenglykolmonobutylether, Pyrrolidon, N-Methylpyrrolidon und N-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidon.

Polytetrahydrofuran kann auch mit einem oder mehreren (z.B. zwei, drei oder vier) der oben aufgeführten Lösungsmitteln gemischt werden.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen und insbesondere die erfindungsgemäßen Tinten für das Ink-Jet-Verfahren 0,1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt 10 bis 30 Gew.-%, nicht-wässrige Lösungsmittel enthalten.

Die nicht-wässrigen Lösungsmittel als Zuschlagstoffe, insbesondere auch die genannten besonders bevorzugten Lösungsmittelkombinationen, können vorteilhaft durch Harnstoff (in der Regel 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Farbmittelzubereitung) ergänzt werden, der die wasserrückhaltende Wirkung des Lösungsmittelgemisches noch verstärkt.

Die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen und insbesondere die erfindungsgemäßen Tinten für das Ink-Jet-Verfahren können weitere Hilfsmittel, wie sie insbesondere für wässrige Ink-Jet-Tinten und in der Druck- und Lackindustrie üblich sind, enthalten. Genannt seien z.B. Konservierungsmittel wie beispielsweise 1,2-Benzisothiazolin-3-on (kommerziell erhältlich als Proxel-Marken der Fa. AVECIA Lim.) und dessen Alkalimetallsalze, Glutardialdehyd und/oder Tetramethylolacetylendiharnstoff, Protectole®, Antioxidantien, Entgaser/Entschäumer wie beispielsweise Acetylendiole und ethoxylierte Acetylendiole, die üblicherweise 20 bis 40 mol Ethylenoxid pro mol Acetylendiol enthalten und gleichzeitig auch dispergierend wirken können, Mittel zur Regulierung der Viskosität, Verlaufshilfsmittel, Netzmittel (z.B. benetzend wirkende Tenside auf der Basis von ethoxylierten oder propoxylierten Fett- oder Oxoalkoholen, Propylenoxid/Ethylenoxid-Blockcopolymeren, Ethoxylaten von Ölsäure oder Alkylphenolen, Alkylphenothersulfaten, Alkylpolyglycosiden, Alkylphosphonaten, Alkylphenylphosphonaten, Alkylphosphaten, Alkylphenylphosphaten oder bevorzugt Polyethersiloxan-Copolymeren, insbesondere alkoxylierten 2-(3-Hydroxypropyl)heptamethyltrisiloxanen, die in der Regel einen Block aus 7 bis 20, vorzugsweise 7 bis 12, Ethylenoxideinheiten und einen Block aus 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Propylenoxideinheiten aufweisen und in Mengen von 0,05 bis 1 Gew.-% in den Farbmittelzubereitungen enthalten sein können), Antiabsetzmittel, Glanzverbesserer, Gleitmittel, Haftverbesserer, Hautverhinderungsmittel, Mattierungsmittel, Emulgatoren, Stabilisatoren, Hydrophobiermittel,

- Lichtschutzadditive, Griffverbesserer, Antistatikmittel, Basen wie beispielsweise Triethanolamin oder Säuren, speziell Carbonsäuren wie beispielsweise Milchsäure oder Zitronensäure zur Regulierung des pH-Wertes. Wenn diese Mittel Bestandteil erfindungsgemäßer Farbmittelzubereitungen und insbesondere erfindungsgemäßer Tinten für das Ink-Jet-Verfahren sind, beträgt ihre Gesamtmenge in der Regel 2 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen und insbesondere der erfindungsgemäßen Tinten für das Ink-Jet-Verfahren.
- 10 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung haben die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen und insbesondere die erfindungsgemäßen Tinten für das Ink-Jet-Verfahren eine dynamische Viskosität von 2 bis 80 mPa·s, bevorzugt 3 bis 20 mPa·s, gemessen bei 20°C.
- 15 Die Oberflächenspannung erfindungsgemäßer Farbmittelzubereitungen und insbesondere erfindungsgemäßer Tinten für das Ink-Jet-Verfahren beträgt in der Regel 24 bis 70 mN/m, insbesondere 25 bis 60 mN/m, gemessen bei 20°C.
- 20 Der pH-Wert erfindungsgemäßer Farbmittelzubereitungen und insbesondere erfindungsgemäßer Tinten für das Ink-Jet-Verfahren liegt im allgemeinen bei 5 bis 10, vorzugsweise bei 6 bis 9.
- 25 Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Bedrucken von flächigen oder dreidimensionalen Substraten nach dem Ink-Jet-Verfahren unter Verwendung der erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen. Dazu druckt man die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen oder die erfindungsgemäßen Ink-Jet-Tinten auf das Substrat auf und fixiert den erhaltenen Druck anschließend optional.
- 30 Beim Ink-Jet-Verfahren werden die üblicherweise wässrigen Tinten in kleinen Tröpfchen direkt auf das Substrat gesprüht. Man unterscheidet dabei ein kontinuierliches Verfahren, bei dem die Tinte gleichmäßig durch eine Düse gepresst und durch ein elektrisches Feld, abhängig vom zu druckenden Muster, auf das Substrat gelenkt wird, und ein unterbrochenes Tintenstrahl- oder "Drop-on-Demand"-Verfahren, bei dem der Tintenausstoß nur dort erfolgt, wo ein farbiger Punkt gesetzt werden soll. Bei dem
- 35 letztgenannten Verfahren wird entweder über einen piezoelektrischen Kristall oder eine beheizte Kanüle (Bubble- oder Thermo-Jet-Verfahren) Druck auf das Tintensystem ausgeübt und so ein Tintentropfen herausgeschleudert. Solche Verfahrensweisen sind in Text. Chem. Color, Band 19 (8), Seiten 23 bis 29, 1987, und Band 21 (6), Seiten 27 bis 32, 1989, beschrieben.
- 40

22

Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Tinten für das Bubble-Jet-Verfahren und für das Verfahren mittels eines piezoelektrischen Kristalls.

Als Substratmaterialien sind geeignet:

- 5 – cellulosehaltige Materialien wie Papier, Pappe, Karton, Holz und Holzwerkstoffe, die auch lackiert oder anderweitig beschichtet sein können,
- metallische Materialien wie Folien, Bleche oder Werkstücke aus Aluminium, Eisen, Kupfer, Silber, Gold, Zink oder Legierungen dieser Metalle, die lackiert oder ander-
- 10 – weitig beschichtet sein können,
- silikatische Materialien wie Glas, Porzellan und Keramik, die beschichtet sein können,
- 15 – polymere Materialien jeder Art wie Polystyrol, Polyamide, Polyester, Polyethylen, Polypropylen, Melaminharze, Polyacrylate, Polyacrylnitril, Polyurethane, Polycarbonate, Polyvinylchlorid, Polyvinylalkohole, Polyvinylacetate, Polyvinylpyrrolidone und entsprechende Copolymere und Blockcopolymere, biologisch abbaubare Polymere und natürliche Polymere wie Gelatine,
- 20 – Leder, sowohl Naturleder als auch Kunstleder, als Glatt-, Nappa- oder Velourleder,
- Lebensmittel und Kosmetika,
- 25 und insbesondere
- textile Substrate wie Fasern, Garne, Zwirne, Maschenware, Webware, Non-wovens und konfektionierte Ware aus Polyester, modifiziertem Polyester, Polyestertermischgewebe, cellulosehaltige Materialien wie Baumwolle, Baumwollmischgewebe, Jute, Flachs, Hanf und Ramie, Viskose, Wolle, Seide, Polyamid, Polyamidmischgewebe, Polyacrylnitril, Triacetat, Acetat, Polycarbonat, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polyestertermikrofasern und Glasfasergewebe.
- 30

35 Die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen und insbesondere die erfindungsgemäßen Tinten für das Ink-Jet-Verfahren zeigen insgesamt vorteilhafte Anwendungseigenschaften, vor allem gutes Anschreibverhalten und gutes Dauerschreibverhalten (Kogation) sowie, insbesondere bei Verwendung der besonders bevorzugten Lösungsmittelkombination, gutes Trocknungsverhalten, und ergeben Druckbilder hoher Qualität, d.h. hoher Brillanz und Farbtiefe sowie hoher Reib-, Licht-, Wasser- und

Nassreibechtheit. Besonders geeignet sind sie zum Drucken auf gestrichenes und ungestrichenes Papier sowie Textil.

5 Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind Substrate, insbesondere textile Substrate, die nach einem der oben genannten erfindungsgemäßen Verfahren bedruckt wurden und sich durch besonders scharf gedruckte Bilder oder Zeichnungen sowie ausgezeichneten Griff auszeichnen.

10 Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man mindestens zwei, bevorzugt mindestens drei verschiedene erfindungsgemäße Tinten für das Ink-Jet-Verfahren zu Sets kombinieren, wobei verschiedene erfindungsgemäße Tinten jeweils unterschiedliche nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelte Pigmente mit jeweils unterschiedlicher Farbe enthalten.

15 Die Erfindung wird durch Arbeitsbeispiele erläutert.

Beispiel 1

20 1 a) Vermischung eines Pigments in partikulärer Form mit einem nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoff

In einer Kugelmühle Drais Superflow DCP SF 12 wurden miteinander vermahlen:

1800 g	Heliogen Blau BGT-V (Pigment Blau 15:3)
450 g	$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{25}\text{H}$
24 g	Glutardialdehyd
25 30 g	Tetramethylolacetyldiharnstoff
3696 g	destilliertes Wasser

30 Das Vermahlen wurde fortgesetzt, bis die Pigmentpartikel einen mittleren Durchmesser von 100 nm aufwiesen.

Man erhielt eine Mischung aus Pigmentpartikeln und nicht-ionischem oberflächenaktivem Stoff.

35 Bei $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{25}\text{OH}$ handelt es sich um mit Ethylenoxid ethoxylierten Octadecanol, hergestellt nach der folgenden Vorschrift:

40 242 g Octadecanol und 0,1 mol KOH Schuppen wurden bei einer Temperatur von 100°C und einem Druck von 1 mbar in einer Zeit von 2 Stunden im Autoklaven entwässert, mit Stickstoff anschließend entspannt und 3 mal mit Stickstoff gespült und anschließend auf 130°C im Autoklaven erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wurden

24

innerhalb von 3 h 20 min 1100 g Ethylenoxid kontinuierlich zudosiert bei einem Druck von bis zu 6,1 bar. Nach vollständiger Zugabe ließ man abreagieren, bis Druckkonstanz erreicht war. Anschließend wurde auf 100°C abgekühlt und im Autoklaven bei 1 mbar 60 min entgast und das Reaktionsprodukt bei 70°C ausgefüllt. Die Ausbeute betrug 1337 g.

1 b) Dispergieren der Mischung aus 1 a) in Wasser

In einem 1-Liter-Kessel mit Rührer, Stickstoff-Anschluss und drei Dosiervorrichtungen wurden 267 g der Mischung aus 1 a) mit 270 g destilliertem Wasser unter Rühren dispergiert. Man gab 7,1 g 28 Gew.-% Natriumlaurylsulfat als wässrige Lösung und 60 g Styrol zu, und stellte mit Ameisensäure einen pH-Wert von 4,0 ein.

Man erhielt eine Dispersion von Pigment in partikulärer Form in wässrigem Medium.

1 c) Polymerisation

Durch die Mischung aus Schritt 1b) wurde über einen Zeitraum von (1 Stunde) Stickstoff geleitet. Anschließend wurde die Mischung auf 85°C erwärmt. Danach wurde 0,29 tert.-Butylhydroperoxid (70 Gew.-% in Wasser) und 0,2 g HO-CH₂-SO₂H zugegeben.

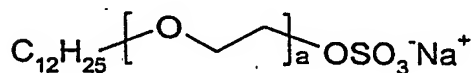
Man beobachtete die Bildung eines wasserunlöslichen Polymers auf dem Pigment in partikulärer Form.

1 d) Hinzufügen einer Emulsion von Comonomeren und weitere Copolymerisation

5 Minuten nach der Zugabe von tert.-Butylhydroperoxid und HO-CH₂-SO₂Na gemäß Schritt 1c) wurde über einen Zeitraum von 90 Minuten eine Mischung zugegeben, die wie folgt zusammengesetzt war:

100 g vollentsalztes Wasser

13,4 g 28 Gew.-% wässrige Lösung von



mit a = 3

6,6 g 56,5 Gew.-% wässrige Lösung von Natrium-(di-2-ethylhexylsuccinat)-sulfonat (Natriumsalz von Sulfobernsteinsäuredi-2-ethylhexylester)

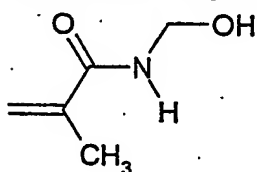
150 g n-Butylacrylat

90 g Styrol

2,5 g Acrylsäure

25

7,5 g Verbindung V a.1 als 15 Gew.-% Lösung in Wasser



V a.1

- 5 Gleichzeitig wurde mit der Zugabe einer Lösung von 1,25 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in 60 g Wasser begonnen, und die Zugabe wurde über einen Zeitraum von 105 Minuten durchgeführt. Während der Zugabe wurde die Temperatur bei 85°C gehalten.

- 10 Nach der Beendigung der Zugabe wurde noch 30 Minuten bei 85°C gerührt und anschließend zur Desodorierung simultan eine Lösung von 1,1 g tert.-Butylhydroperoxid (70 Gew.-% in chemischen Wasser) in 15 g destilliertem Wasser und eine Lösung von 0,7 g $\text{HO-CH}_2\text{-O-SO}_2\text{Na}$ in 15 g destilliertem Wasser über einen Zeitraum von 90 Minuten zudosiert.

- 15 Danach wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit 25 Gew.-% wässrigem Ammoniak ein pH-Wert von 7 eingestellt.

Anschließend wurde die so erhältliche Dispersion über ein 120 μm -Netz und danach über ein 15 μm -Netz filtriert.

- 20 Man erhielt eine wässrige Dispersion, enthaltend erfindungsgemäß behandelte Pigmentpartikel. Der Feststoffgehalt betrug 37,8 Gew.-%, die dynamische Viskosität betrug 25 mPa·s, gemessen bei 20°C. Die Teilchengrößenverteilung der wie oben beschrieben erhältlichen erfindungsgemäß behandelten Pigments partikulärer Form wurde mit Hilfe eines Geräts Autosizer IIC der Fa. Malvern nach ISO 13321 bestimmt und ergab ein Maximum bei 137 nm.

2. Herstellen und Verdrucken erfindungsgemäßer Tinten, enthaltend erfindungsgemäß behandeltes Pigment in partikulärer Form

- 30 Aus einer nach Beispiel 1 hergestellten Dispersion wurde eine Ink-Jet-Tinte nach dem folgenden Rezept durch Vermischen der folgenden Komponenten formuliert.

27 g Dispersion von erfindungsgemäß behandeltem Pigment in partikulärer Form nach 1 (entsprechend 102 g Feststoff)

1,0 g Harnstoff

3,0 g $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{-O(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_3\text{-H}$

- 35 0,25 g 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol

16,0 g Glycerin

0,25 g Ethylenglykol

52,5 vollentsalztes Wasser

- 5 Die Mischung wurde gerührt und in Ink-Jet-Kartuschen gefüllt.

Diese erfindungsgemäße Tinte zeigte eine dynamische Viskosität von 3,7 mPa-s und war zum Verdrucken in gängigen Druckern geeignet.

Nach dem Einbau der Kartusche in einen Piezo-Drucker (Epson 3000) wurde die erfindungsgemäße Tinte auf Baumwolle (100% Baumwolle 250 g / m²) verdruckt.

- 10 Nach Trocknen an der Luft und Heißluftfixierung (150°C für 5 min) zeigte die bedruckten Baumwolle hervorragende Gebrauchsechtheiten.

Reibechtheit trocken: 4-5

Reibechtheit nass: 3-4

Waschechtheit 4

15

Der Griff der bedruckten Baumwolle war angenehm weich.

Die Reibechtheiten wurden nach DIN 54021, die Waschechtheit nach DIN 54011 bestimmt.

20

Verfahren zur Behandlung von Pigmenten in partikulärer Form

Zusammenfassung

5 Verfahren zur Behandlung von Pigmenten in partikulärer Form, umfassend die folgenden Schritte:

- a) Vermischen von Pigment in partikulärer Form mit mindestens einem nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoff,
- 10 b) Dispergieren der so erhältlichen Mischung von Pigment in partikulärer Form und nicht-ionischem oberflächenaktiven Stoff in wässrigem Medium,
- c) Polymerisieren mindestens eines ersten Monomers oder Copolymerisation einer ersten Mischung von Comonomeren in Gegenwart einer Dispersion nach b), wobei wasserunlösliches Polymer oder Copolymer an der Oberfläche der Pigmente in partikulärer Form gebildet wird,
- 15 d) Hinzufügen mindestens eines zweiten Monomers oder einer zweiten Mischung von Comonomeren und Polymerisation oder Copolymerisation.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.